

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **04-300369**

(43)Date of publication of application : **23.10.1992**

(51)Int.Cl.

D06N 3/14
B02C 19/18
D06N 3/00
// D06M 15/15
D06M 23/08

(21)Application number : **03-057041**

(71)Applicant : **TOSUKO KK**

(22)Date of filing : **20.03.1991**

(72)Inventor : **UCHIDA HISAICHIROU**
FUJII MASAKO

(54) FINE SILK POWDER FOR MODIFYING FEELING AND FUNCTION OF SYNTHETIC LEATHER AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a synthetic leather having the feeling and functions close to those of natural leather by hydrolyzing silk fiber with an acid under specific condition, mechanically crushing to fine silk powder having a specific size and applying the powder to a synthetic leather.

CONSTITUTION: Silk fiber is degraded by acid hydrolysis at 85-95°C and a hydrochloric acid concentration of 0.9-1.1N for 45-75min and mechanically crushed to obtain fine powder of silk fiber having an average particle size of $\leq 10\mu\text{m}$ and the maximum particle size of $25\mu\text{m}$. The process gives silk powder having excellent moisture absorption and desorption characteristics, water-absorptivity, elasticity and feeling with little change of the structure and the amino acid composition without causing the loss of amorphous region. Accordingly, a synthetic leather having feeling and functions sufficiently close to those of natural leather can be produced by applying the powder to a synthetic leather.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

PAT-NO: JP404300369A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 04300369 A

TITLE: FINE SILK POWDER FOR MODIFYING
FEELING AND FUNCTION OF
SYNTHETIC LEATHER AND ITS PRODUCTION

PUBN-DATE: October 23, 1992

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

UCHIDA, HISAICHIROU

FUJII, MASAKO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

TOSUKO KK

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP03057041

APPL-DATE: March 20, 1991

INT-CL (IPC): D06N003/14, B02C019/18 , D06N003/00 ,
D06M015/15 , D06M023/08

US-CL-CURRENT: 442/FOR.159, 442/FOR.166

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a synthetic leather having the feeling and functions close to those of natural leather by hydrolyzing silk fiber with an acid under specific condition, mechanically crushing to fine silk powder having a specific size and applying the powder to a synthetic leather.

CONSTITUTION: Silk fiber is degraded by acid hydrolysis at 85-95°C and a

hydrochloric acid concentration of 0.9-1.1N for 45-75min and mechanically crushed to obtain fine powder of silk fiber having an average particle size of $\leq 10\mu\text{m}$ and the maximum particle size of $25\mu\text{m}$. The process gives silk powder having excellent moisture absorption and desorption characteristics, water-absorptivity, elasticity and feeling with little change of the structure and the amino acid composition without causing the loss of amorphous region. Accordingly, a synthetic leather having feeling and functions sufficiently close to those of natural leather can be produced by applying the powder to a synthetic leather.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

特開平4-300369

(43) 公開日 平成4年(1992)10月23日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	弁内整理番号	F I	技術表示箇所
D 0 6 N 3/14	1 0 2	7141-4F		
B 0 2 C 19/18		Z 7112-4D		
D 0 6 N 3/00		7141-4F		
		7199-3B	D 0 6 M 15/15	
		7199-3B	21/00	Z
審査請求 有 請求項の数 2 (全 6 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平3-57041

(22) 出願日 平成3年(1991)3月20日

(71) 出願人 000110170

トスコ株式会社

東京都中央区日本橋人形町1丁目1番10号

(72) 発明者 内田 久一郎

広島県三原市中之町4156-2

(72) 発明者 藤井 正子

広島県三原市中之町4156-1

(74) 代理人 弁理士 中村 稔 (外7名)

(54) 【発明の名称】 合成皮革の風合い及び機能を改質するために用いる絹微粉末及びその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【構成】 塩酸濃度0.9～1.1 N、温度85～95℃、処理時間45～75分間の条件下において、絹繊維を塩酸加水分解して絹繊維を劣化処理した後、平均粒径10 μm以下で最大粒子径が25 μmになるように機械的粉碎することを特徴とする合成皮革の風合い及び機能を改良するための絹微粉末の製造方法及びそれによって得られる絹微粉末。

【効果】 構造及びアミノ酸組成変化が極めて少なく、非結晶領域の損失がなく、吸湿発散性、吸水性、弾性、触感等において良好な特性を有し、合成皮革を限りなく天然皮革の風合い及び機能に近づけることが可能な合成皮革の改質材を製造することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 塩酸濃度0.9～1.1 N、温度85～95℃、処理時間45～75分間の条件下において、絹繊維を塩酸加水分解して絹繊維を劣化処理した後、平均粒径10μm以下で最大粒子径が25μmになるように機械的粉碎することを特徴とする合成皮革の風合い及び機能を改良するために用いる絹微粉末の製造方法。

【請求項2】 請求項1の方法によって得られる絹微粉末。

【発明の詳細な説明】

【0001】 本発明は、新規な合成皮革の風合い及び機能を改質するための絹微粉末の製造方法及びその製造方法によって得られる絹微粉末に関する。

【0002】

【従来の技術】 近時、高級品指向を反映し、本皮（天然皮革）を素材として用いた製品（衣料、インテリア、靴、カバン等）の人気は特に高く、ここ数年の本皮の消費量は顕著な伸びを示している。他方、こうした人気とは裏腹に、天然皮革の使用に対する各種動物保護団体からの圧力は増大する方向にあり、産業界では限りなく天然皮革に近い機能（触感、吸湿発散性等）を有した合成皮革の開発が急務となっている。

【0003】 絹繊維は動物性組織から成り、大体72～81%のフィブリン蛋白と、19～28%のセリシン蛋白とで構成されている。フィブリン蛋白はグリシン、アラニン、セリン、チロシン及び酸性アミノ酸、塩基性アミノ酸等の各種アミノ酸から構成されており、皮膚を構成している蛋白質のアミノ酸組成比と類似している。従って、絹繊維の動物性組織としての特性を損失させることなく微粉末化することが可能となれば、同微粉末を合成皮革の改質材として用いることにより、現在求められている天然皮革に近い風合い及び機能を有する合成皮革の開発ができると考えられている。

【0004】 従来、絹繊維の粉末化は、化粧品への応用を目的として数多く研究されている。その方法としては、一般的には、絹繊維を塩化ナトリウム、塩化カルシウム、臭化リチウム、硝酸カルシウム等の濃厚中性塩溶液に溶解した後、透析して塩を除去し、凝固性塩またはアルコール溶液中へ分散、析出、乾燥させるか、或は直接噴霧乾燥により球状粉末を得る方法、また、絹繊維を塩酸溶液に浸漬し、60～70℃の湯浴中で24時間処理した後、乳鉢で粉碎し絹粉末を得る方法（特公昭61-2043）、等により成されている。

【0005】 このような従来の製法に於いて、溶解→再生により絹粉末を得る方法は、絹繊維の構造を一度崩壊させるために、絹特有の触感が損なわれる場合が多く、また得られる粉体の形状が球形であるために、合成皮革の改質材として用いた場合、絹蛋白としての触感的特性が直接的に合成皮革の表面特性として発現されにくく、更に、用いる濃厚塩の除去が完全に行なえず、透析等の

繁殖でコストのかかる工程を必要とするなどの欠点があり、同方法により得られる絹粉末は、本発明が使用目的とする合成皮革改質用としては用いることが出来なかった。

【0006】 60～70℃の1.2 N塩酸条件下で24時間浸漬処理することにより絹粉末を得る方法もあるが、絹繊維内部への加水分解反応の速度が極めて緩やかであるために、絹繊維が全体的な均一劣化状態に到達するまでに絹繊維表面部分からのアミノ酸の分解溶出が進行し、最終的には55～70%ものアミノ酸成分が損失する結果となっていた。ここで問題となるのは、絹繊維の吸湿発散性、吸水性、弾性、触感等の物理化学的性能を発揮する上で重要な役割をもっている非結晶領域が完全に失われてしまうことであり、同方法では絹粉末を得ることは出来るが、合成皮革の改質用として必要な機能を備えておらず、有効な改質材とは成り得なかった。また、絹は高価な原料であり、同方法の歩留の低さは直接的に製造コストを高め、本発明が目的とする工業原料として用いることは不可能であった。

【0007】 即ち、絹繊維が酸加水分解による劣化過程に於いて、構成アミノ酸を著しく損失するのは、絹繊維内部への酸加水分解速度と絹繊維表面からアミノ酸が分解溶出する速度との相対比が適正に保たれていないことに起因している。つまり、絹繊維内部への酸加水分解速度が、絹繊維表面からのアミノ酸の分解溶出速度よりも遅いためである。絹フィブリン繊維は他の繊維と同様に、結晶領域と非結晶領域から成り立っており、結晶領域量はフィブリン繊維全体の約2/3、非結晶領域量は約1/3である。そして、結晶領域と非結晶領域の反応性を比較した場合、より速く酸加水分解反応の作用を受けるのは、非結晶領域である。従って、絹繊維内部の酸加水分解速度と、絹繊維表面からのアミノ酸の分解溶出速度が適切な相対比となるよう、酸加水分解条件のコントロールが成されていないと、非結晶領域から優先的にアミノ酸の分解溶出が始まる。絹繊維の吸湿発散性、吸水性、弾性、触感等、物理化学的性能を発揮する上に重要な役割をもっているのは非結晶領域であるので、絹繊維の劣化処理においても非結晶領域を損失しないように留意しなければならない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明は、上記従来技術の問題点を解決し、合成皮革を限りなく天然皮革調へ近づけることが可能な、合成皮革の風合い及び機能改質材として、使用される絹微粉末を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記の目的を達成するために鋭意研究した結果、絹繊維を特定の塩酸加水分解条件下で劣化処理した後、平均粒度10μm以下で、最大粒子径が25μmになるように機械的粉

砕することにより、合成皮革を限りなく天然皮革の風合い及び機能に近づけることが可能な合成皮革の改質材として、構造及びアミノ酸組成変化が極めて少ない絹微粉末が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】本発明者らは、絹繊維の酸加水分解処理に於いて、絹繊維内部への加水分解速度と、絹繊維表面からのアミノ酸（特に非結晶領域）の分解溶出速度との相対比を最適にコントロールできる条件について研究した結果、塩酸を用いた酸加水分解処理に於いて、酸濃度が10高く（1.1 N以上）、反応温度が高い（95℃以上）場合には、絹繊維内部への酸加水分解速度は速くなるが、それにも増して絹繊維表面からのアミノ酸の分解溶出速度が速くなることを見出した。また、反応温度が低い（85℃以下）場合は、酸濃度の高い低いにかかわらず絹繊維内部への酸加水分解速度は緩やかとなり、絹繊維全体が均一劣化するまでの反応時間が長くなり、絹繊維表面からのアミノ酸の分解溶出量は多くなる。更に、酸濃度が低くて（0.9 N以下）反応温度が高い（95℃以上）場合には、酸化力は弱く、同じように反応時間は長くなり、アミノ酸の分解溶出を招く、と云うことが判明した。

【0011】本発明は、塩酸濃度0.9～1.1 N、温度85～95℃で処理時間が45～75分間の条件において絹繊維を酸加水分解することによって上記目的が達成出来るという知見に基づいてなされたものである。以下、本発明について詳述する。一般に、絹は蚕の生物学的科によって、家蚕糸と野蚕糸に大別でき、更に、野蚕糸は種によって、テン蚕糸、シナサン蚕糸、インドサク蚕糸、ムガ蚕糸、エリ蚕糸とに分類される。これら蚕の種類により、繊維の形態、繊維度、構成アミノ酸組成、分形態、微細構造等の繊維質が大きく異なっているが、本発明における絹繊維は、蚕から採取されるものであれば何れのものでも使用することができる。また絹繊維は、フィブロイン繊維の周囲にセリシンが付着した形態をしており、衣料用としての用途では精練によりセリシンを除去して使用するが、本発明では何れの状態のものでも使用することができる。しかしながら、後記実施例の結果より、絹フィブロインの非結晶領域をより残した状態の絹微粉末を得るためには、セリシンの残っている状態の絹繊維を使用するのがより好ましい。これは、セリシンがフィブロイン繊維の分解溶出に対して、保護膜的機能を発揮するためである。

【0012】通常、酸加水分解に用いられる酸の種類としては、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、酢酸、ギ酸等があるが、本発明で目的とするところの絹粉末を得ることのできるのは塩酸のみである。その他の酸を用いた場合は、平均粒径10μm以下までへの微粉末化が困難であったり、或は非結晶領域をより多く残すためのコントロールが困難である。

【0013】上記条件にて酸加水分解した後は、非結晶領域の分解溶出を防ぐためにも即座に反応液を排出し、水洗を行なうことが望ましい。水洗液のpHが2以上になったところで、ある程度の水切りをした後は、連続的な遠心脱水洗浄により残留している塩酸を完全に除去する。次に、塩酸加水分解処理し、90℃以下で乾燥した絹繊維は、機械的粉碎処理にかけられる。機械的粉碎処理には、一般に衝撃式と呼ばれる粉碎機、例えばジョークラッシャー、ロールクラッシャー、ハンマーミル、バルペライザー、アトマイザー、ピンミル等、摩砕式と呼ばれる粉碎機、例えばマスコロイダー、ボールミル等、或は圧縮式と呼ばれる粉碎機、例えばロールミル、型型ミル等、何れの粉碎機でも使用することができる。粉碎処理の時間は、使用する装置によって異なるが、例えばボールミルを粉碎媒体に10mmφのアルミナボールを使用し、媒体充填量は粉碎室容量の80vol%、塩酸加水分解絹繊維の充填量15vol%、回転速度500rpmの条件で用いた場合、0.5～4時間、より好ましくは1～2時間である。

【0014】このような条件で行なう機械的粉碎処理により、塩酸加水分解処理で劣化した絹繊維は、粒度範囲が0.02～25μmで且つ平均粒度が10μm以下の不定形微粉末となる。そして、このようにして得られる本発明の絹微粉末は、構造及びアミノ酸組成変化が極めて少なく、吸湿発散性、吸水性、弾性、触感等において良好な特性を有しており、合成皮革を限りなく天然皮革の風合い及び機能に近づけることが可能な、合成皮革の改質材として有用である。

【0015】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明する。しかしながら、本発明の範囲は、これら実施例により限定されるものではない。

実施例1

80L容の耐酸性反応槽に100℃の熱水62.3Lと12N塩酸5.7Lを供給し、90℃、1N塩酸溶液68Lを調製した。同反応液にセリシンの付着している生皮原料を4kgを投入した後、100℃の熱水ジャケット保温により反応温度90℃を維持しながら1時間の静置加水分解処理を行なった。反応終了後、直ちに反応液を排出して、3回の水洗によりpHを3.1とし、酸加水分解原料を反応槽より取り出した。取り出した原料は、更に遠心脱水機（国産遠心器（株）製）による連続洗浄脱水により塩酸を完全に除去し、2.8kgの乾燥原料を得た。

【0016】塩酸加水分解処理によるアミノ酸の分解溶出は30%であり、セリシン部分のみが分解溶出した量に相当し、従って、フィブロインの非結晶領域の分解溶出は殆ど無かった。得られた加水分解処理絹500gをアルミナ製粉碎媒体とともに振動ミル（中央化工機（株）製、粉碎室容量6.75L）に充填し、1.5時間乾式粉碎処理して、本発明の合成皮革の風合い及び機能も改

質するための絹微粉末を得た。この絹微粉末をレーザー回折式の粒度分布測定器（堀場製作所（株）製）により分析した結果、粒度範囲は0.02～18.64 μm で、平均粒度は8.4 μm であった。また、走査型電子顕微鏡（日立製作所（株）製）による形状観察を実施した結果、同絹微粉末は本発明で求めていた、より改質効果の高いラン*

*ダムな不定形状であった（図1）。更に、アミノ酸組成分析の結果、同絹微粉末のアミノ酸組成は、絹本来のアミノ酸組成に極めて近く、アミノ酸の分解溶出は最小限に抑えられていた（表1）。

【0017】

【表1】

表1. 未処理絹及び実施例1により得られた絹微粉末のアミノ酸組成分析結果

品 名 項 目	未処理絹	絹微粉末
アスパラギン酸	46.1	30.1
スレオニン	23.4	14.8
セリン	161.0	135.0
グルタミン酸	27.9	23.8
グリシン	332.0	335.0
アラニン	274.0	287.0
バリン	29.5	29.5
イソロイシン	10.0	11.0
ロイシン	10.0	9.9
チロシン	97.9	103.0
フェニルアラニン	11.0	11.9
ヒスチジン	13.0	9.4
リジン	9.6	6.3
アルギニン	40.8	28.5

注）それぞれのアミノ酸を試料1グラム当りのミリグラム数で示した。

【0018】赤外吸収スペクトル分析の結果は図3の通りで、絹本来の赤外吸収スペクトルとの差異は認められなかった。次に、同絹微粉末を改質材として用いて合成皮革を試作し、風合い及び機能の改質効果確認試験を実施した。合成皮革の試作は、ウレタン樹脂100重量部、ポリイソシアネート5重量部、反応促進剤3重量部の比率で混合した樹脂を、ポリエステル製ハーフ編基布の上にナイフコーティング法により塗布する方法により行なった。尚、絹微粉末は、仕上りで15 g/㎡となるように混合時に添加した。

【0019】絹微粉末を用いて上記方法により試作した合成皮革を、絹微粉末を添加していない合成皮革と比較した結果、絹微粉末を添加した合成皮革は、透湿性、吸湿性、通気性、吸水発散性に於いて極めて優れていた。更に、感覚的特性に於いて最も際立った相違点が認められ、本発明で得られた絹微粉末を添加した合成皮革は、艶、風合いに於いて天然皮革に極めて近い特性を有して

おり、通常合成皮革を触ったときに見られるようなベトツキ感が無く、シットリとしたウエット感が認められ、素上げ調の合成皮革を製造することが可能となった。従って、本発明により得られた絹微粉末は、合成皮革を限りなく天然皮革調へ改質することが可能な、合成皮革の風合い及び機能改質材として有効であった。

40 【0020】実施例2

絹原料として、セリシンの除去された精練絹を用いて、実施例1と同様の試験を行なった。塩酸加水分解による劣化処理後の収率は80%となり、従って、非結晶領域の残存率は40%であった。得られた絹微粉末の粒度範囲は0.02～23.1 μm で、平均粒度は5.75 μm であった。実施例1の結果に比べ、非結晶領域の残存が少なく、合成皮革に対する風合い及び機能の改質効果は若干劣っていたが、絹微粉末無添加の合成皮革は比較例1、2の結果と比べた場合、有意な効果が認められ、精練絹を用いても本発明が目的とするところの、合成皮革の風合い及

び機能改質用絹微粉末を得ることができた。

【0021】比較例1

7 L容の耐酸性反応槽に1.2 Nに調製した塩酸5 Lと生皮革500 gを入れ、温水ジャケット加熱により65℃にコントロールしながら24時間加水分解処理した後、ミキサーにより攪拌して分散懸濁状態にし、濾過洗浄した。pHが中性であることを確認した後、アルコール置換し、乾燥した。この時の収率は45%で、従ってセリシン部分と非結晶領域の大部分が溶出していた。得られた加水分解絹は、この後、実施例1と同様の機械的粉碎処理により絹微粉末にした。得られた絹微粉末の平均粒度は9.0 μm 、粒度分布は0.78~29.0 μm であった。走査型電子顕微鏡による形態観察を行なったところ、実施例で得られた絹微粉末が不定形であるのに対して、丸みのある立方体形状を示していた(図2)。これは、非結晶領域の大部分が溶出除去されて、硬い結晶部分のみが残ったためである。

【0022】同絹微粉末を用いて実施例1と同様に合成皮革の試作を実施し、風合い及び機能の改質効果の確認試験を行なった結果、吸湿性、透湿性、吸水発散性等の

機能面に於いては、実施例2よりも劣るが一応は効果として認められた。しかしながら、天然皮革調への風合い(触感)の改善効果については全く認められず、従って本発明が目的とする絹微粉末は、同方法では得ることができなかった。

【0023】比較例2

絹原料としてセリシンの除去された精練絹を用いて、比較例1と同様の試験を行なった。加水分解による劣化処理後の収率は50%で、従って、非結晶領域の全てと結晶領域の一部が溶出していた。得られた絹微粉末の平均粒度は9.5 μm 、粒度分布は1.02~29.3 μm であった。合成皮革に対する風合い及び機能改質効果は殆ど認められなかった。

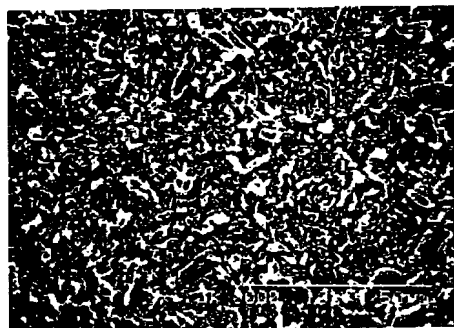
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1により得られた絹微粉末の顕微鏡写真である。

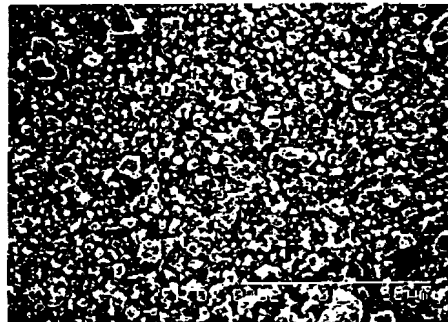
【図2】比較例2により得られた絹微粉末の顕微鏡写真である。

【図3】実施例1により得られた絹微粉末の赤外吸収スペクトルを示す図である。

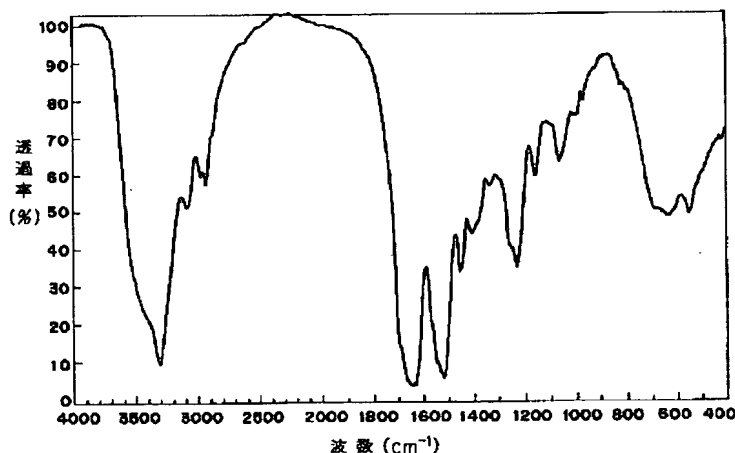
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

// D 0 6 M 15/15

23/08